

<input type="checkbox"/> Title:	<b>JP08160379A2: OPTICAL ELEMENT</b>
<input type="checkbox"/> Derwent Title:	Optical element to reversibly record and erase information - formed by successively laminating support base material, display layer of macromolecular liq. crystal compsn. and surface protective layer [ <u>Derwent Record</u> ]
<input type="checkbox"/> Country:	<b>JP</b> Japan
<input type="checkbox"/> Kind:	<b>A</b> (See also: <u>JP02887083B2</u> )
<input type="checkbox"/> Inventor:	<b>NINOMIYA MASANOBU; AKASHI KAZUSHIROU; MORIKAWA TAKASHI; UEMATSU TAKASHI;</b>
<input type="checkbox"/> Assignee:	<b>FUJI XEROX CO LTD</b> <u>News, Profiles, Stocks and More about this company</u>
<input type="checkbox"/> Published / Filed:	<b>1996-06-21 / 1994-12-02</b>
<input type="checkbox"/> Application Number:	<b>JP1994000324027</b>
<input type="checkbox"/> IPC Code:	<u><b>G02F 1/13; B41M 5/36; G02F 1/1333; G11B 7/24; G11B 7/24;</b></u>
<input type="checkbox"/> Priority Number:	<b>1994-12-02 JP1994000324027</b>
<input type="checkbox"/> Abstract:	<p><b>PURPOSE:</b> To provide an optical element formed of a high-polymer liquid crystal compsn. which is greatly improved in durability even after repetitive use as a display layer.</p> <p><b>CONSTITUTION:</b> This optical element is formed by successively laminating a display layer consisting of a supporting base material and the high-polymer liquid crystal compsn. and a surface protective layer. This surface protective layer is formed by laminating plural layers in such a manner that the hardness thereof is higher successively from the display layer toward the front surface or the surface protective layer is formed by laminating plural layers in such a manner that the glass transition point (Tg) thereof is higher successively from the display layer toward the front surface. The pencil hardness of the surface protective layer in contact with the display layer is preferably <math>\geq</math>HB and the pencil hardness of the surface protective layer existing on the extreme surface of the optical element is preferably <math>\geq</math>3H.</p> <p><b>COPYRIGHT:</b> (C)1996,JPO</p>

**Best Available Copy**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-160379

(43) 公開日 平成8年(1996)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/13	5 0 5			
B 4 1 M 5/36				
G 0 2 F 1/1333				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
		7416-2H	B 4 1 M 5/26	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-324027

(22) 出願日 平成6年(1994)12月2日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 二宮 正伸

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 明石 量磁郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 森川 尚

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

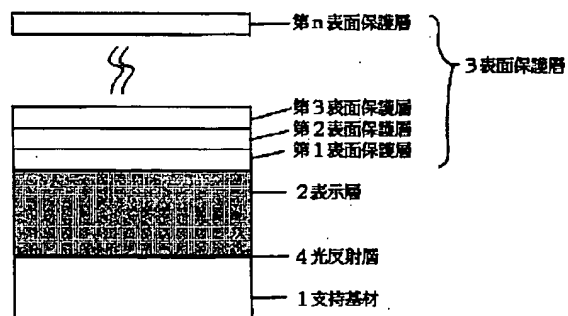
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子

(57) 【要約】

【目的】 繰り返し使用しても耐久性が大幅に改善される高分子液晶組成物を表示層とする光学素子を提供する

【構成】 本発明の光学素子は、支持基材、高分子液晶組成物からなる表示層及び表面保護層を順次積層してなる光学素子であって、該表面保護層が表示層から表面に向かって硬度が順に高くなるように複数の層を積層してなるか、または、該表面保護層が表示層から表面に向かってガラス転移点 (T<sub>g</sub>) が順に高くなるように複数の層を積層してなるものである。また、表示層と接している表面保護層の鉛筆硬度がHB以上であり、光学素子の最表面にある表面保護層の鉛筆硬度が3H以上であることが好ましい。



Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基材、高分子液晶組成物からなる表示層及び表面保護層を順次積層してなる光学素子において、該表面保護層が、表示層から表面に向かって硬度が順に高くなるように複数の層を積層してなることを特徴とする光学素子。

【請求項2】 支持基材、高分子液晶組成物からなる表示層及び表面保護層を順次積層してなる光学素子において、該表面保護層が、表示層から表面に向かってガラス転移点が順に高くなるように複数の層を積層してなることを特徴とする光学素子。

【請求項3】 複数の層を積層してなる表面保護層の少なくとも1層が、熱硬化性樹脂からなることを特徴とする請求項1又は2記載の光学素子。

【請求項4】 表示層と接している表面保護層の鉛筆硬度がHB以上であり、光学素子の最表面にある表面保護層の鉛筆硬度が3H以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の光学素子。

【請求項5】 表面保護層が、熱硬化性樹脂からなる2層から構成され、かつ光学素子の表面側にある表面保護層の硬度が表示層と接している表面保護層の硬度より高いことを特徴とする請求項1、2又は4記載の光学素子。

【請求項6】 高分子液晶組成物が、液晶性単量体単位および非液晶性単量体単位を有する高分子液晶からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学素子。

【請求項7】 高分子液晶組成物が、架橋されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、外的作用によって光散乱性を制御することにより、可逆的に記録及び消去可能な高分子液晶組成物からなる表示層に表面保護層を積層した光学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、画像の記録及び消去が可逆的に行なうことのできる可逆性表示記録素子が注目されており、可逆性表示記録素子にサーマルヘッド等の発熱体を用いて記録および消去する感熱可逆性表示記録材料が開発されている。これらの感熱記録材料としては、高分子液晶を記録層とするもの（特開平4-218024号公報）、樹脂母材中に有機低分子化合物を分散させた複合膜を記録層とするもの（特開昭54-119377号公報）、ロイコ色素を記録層とするもの（特開昭61-237684号公報）および2種類の高分子をブレンドした高分子膜を記録層とするもの（特開昭60-180887号公報）等がそれぞれ提案されている。

【0003】 ところで、高分子液晶を感熱記録層とする

可逆性表示記録素子に表面保護層を設けるものとしては、紫外線硬化樹脂を主成分とする単一の表面保護層を形成させたもの（特開平4-218024号公報等）が知られている。また、樹脂母材中に有機低分子化合物を分散させた複合膜を感熱記録層とする可逆性表示記録素子の表面保護層の材料としては、ポリアミドを主成分とする中間層および耐熱性樹脂を用いる表面被覆層からなる2層を表面保護層とするもの（特開平1-133781号公報）および耐熱性樹脂を用いる中間層およびシリコン変性ポリウレタンとポリイソシアネートとの架橋硬化物層の2層を表面保護層とするもの（特開平5-38881号公報）が知られている。さらに、この種の表面保護層の材料としては、紫外線硬化樹脂または電子線硬化樹脂を主成分とするもの（特開平2-566号公報）およびフィラーを分散させたもの（特開平4-80080号公報）等も知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 高分子液晶を感熱記録層とする光学素子の表面保護層には、各種の特性を有することが必要とされており、一般的な表面被覆として摩擦傷を防止する耐磨耗性、サーマルヘッドや熱ローラー等の加熱および圧力に対する耐熱性および耐圧性、表示層との密着性、サーマルヘッドや熱ローラー等による記録/消去を行なう必要から紙送りをスムーズにするための表面摩擦性および表面潤滑性等が求められている。しかしながら、従来の単一層からなる表面保護層では、上記した各種の特性を十分に充たすことは困難であり、また従来の樹脂母材中に有機低分子化合物を分散させた複合膜を感熱記録層とする可逆性表示記録素子用の2層構造の表面保護層を、高分子液晶を感熱記録層とする可逆性表示記録素子に適用すると、サーマルヘッド等の発熱体を用いた記録/消去を行なう際に、下記する理由により、熱と応力を同時に受けて表面保護層にクラックが発生するという問題点があった。

【0005】 すなわち、高分子液晶を感熱記録層とする光学素子に情報の記録/消去を行なう場合には、高分子液晶の液晶相-等方相転移温度（ $T_i$ ）以上に加熱する必要がある。この場合、高分子液晶は、 $T_i$ 以上の温度になると相転移の影響で粘度が急激に低下し、高分子液晶層は柔らかくなる。そうすると、表面保護層は、表面摩擦性を向上させるために硬い層を形成するから、このときの光学素子は、非常に柔らかい高分子液晶層の直上に硬い表面保護層が形成されている状態となって、構造的に非常に弱いものとなり、この状態で光学素子が、サーマルヘッド等の発熱体から応力をうけると、表面保護層にクラックが発生すると考えられる。ところが、樹脂母材中に有機低分子化合物を分散させた複合膜を感熱記録層とする可逆性表示記録素子では、情報の記録/消去を行うための加熱を行っても、高分子液晶のような粘度低下がないから、単に2層構造の表面保護層を用いて

も、クラックが発生することはない。以上のとおり、高分子液晶を感熱記録層とする光学素子においては、樹脂母材中に有機低分子化合物を分散させた感熱記録層とした可逆性記録素子とは異なり、単に2層構造の表面保護層を形成してもクラックが発生するという問題点があった。そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、繰り返し使用しても耐久性が大幅に改善される高分子液晶組成物を表示層とする光学素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の光学素子は、支持基材、高分子液晶組成物からなる表示層及び表面保護層を順次積層してなる光学素子であって、該表面保護層が表示層から表面に向かって硬度が順に高くなるように複数の層を積層してなるか、または、該表面保護層が表示層から表面に向かってガラス転移点(T<sub>g</sub>)が順に高くなるように複数の層を積層してなることを特徴とする。また、表示層と接している表面保護層の鉛筆硬度がHB以上であり、光学素子の最表面にある表面保護層の鉛筆硬度が3H以上であることが好ましい。

【0007】先ず、本発明の表面保護層について説明する。本発明の表面保護層は、複数の層を積層してなるものであって、この表面保護層には、耐磨耗性、耐熱性、耐圧性、表面摩擦性及び表面潤滑性等の諸特性を有するものを使用することが望ましい。これらの条件に適合する材料としては、耐圧性、耐磨耗性及び耐熱性に優れた紫外線硬化樹脂及び電子線硬化樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。紫外線硬化樹脂及び電子線硬化樹脂は、多官能モノマーおよび多官能オリゴマーの重合反応によって膜を形成するから、機械的強度の強い強靱な表面保護層となることができる。本発明の表面保護層に使用される具体的な材料としては、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリスチリルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート（特に、それぞれビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型の骨格を有するエポキシアクリレート及びフェノールノボラック型エポキシアクリレート）、ポリカーボネート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート、メラミンアクリレート等の多官能オリゴマーであって官能基数が1～10のもの等が挙げられる。また、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等の単官能モノマー及び多官能モノマーも好ましいものとして挙げられる。さらに、これらの材料を様々な組み合わせることにより、複数の層に積層された表面保護層を形成することもできる。

【0008】最表面の表面保護層には、耐圧性、耐磨耗

性及び耐熱性を有することが必要であって、この条件に適合する材料としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及びその変成物等の樹脂が硬度及び耐熱性に特に優れていることから、好ましく使用される。また、必要に応じてフィラー等の微粒子を分散させて表面形状を変えることにより、サーマルヘッド等との摩擦係数を調整することもできる。また、高分子液晶組成物からなる表示層の表面に形成される表面保護層には、特に表示層との密着性を有することが求められる。この条件に適合する材料としては、ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリ酸ネオペンチルグリコールジアクリレート等の高分子化合物との密着性のよい樹脂が挙げられる。本発明における表面保護層の厚さは、用いる材料及び層の数によって異なるが、各層は0.5～4μmの範囲にあり、好ましくは1～2μmの範囲である。また、積層された層では、1～10μmの範囲にあり、好ましくは2～4μmの範囲である。

【0009】本発明の表面保護層の形成方法として、紫外線硬化方法の場合について説明する。高分子液晶組成物からなる表示層の表面に、上記のオリゴマー又はモノマーに光重合開始剤を2～5%の割合で混合し、これらを溶剤に溶解させて粘度を調整した後、得られた溶液を塗布し、必要に応じて加熱し、紫外線照射で硬化させることにより表面保護層を形成する。これらの工程を順次繰り返すことによって複数の層に積層された表面保護層を形成することができる。また、電子線硬化方法の場合についても、上記のオリゴマー、モノマーがそのまま使用できることから、塗膜形成方法もほぼ同様に実施することができる。ただ、両方法の相違点は、電子線硬化には重合開始剤が不要な点と紫外線の代りに電子線を照射する点である。

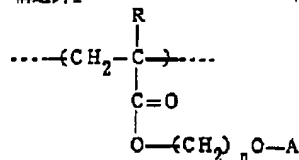
【0010】紫外線及び電子線によって硬化する樹脂以外に表面保護層の形成に使用できる樹脂としては、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン等が挙げられる。上記樹脂に熱重合開始剤を2～5%の割合で混合し、溶剤で粘度を調整して後、得られた溶液を塗布し、これを加熱することによって表面保護層を形成することができる。

【0011】次に、本発明における表面保護層の積層構成について説明する。本発明の表面保護層は、表示層から光学素子の表面に向かって硬度が順に高くなるような複数の層を積層しているものである。光学素子の耐久性は、表面保護層の各層の厚みが0.5～4μmと薄いために各層に接した下の層の硬度が影響することから、表面保護層の積層の組合せによって大きな差異を生じさせ

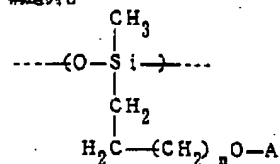
ることになる。つまり、表面保護層の各層は、同じ種類の膜で形成しても、軟らかい樹脂上に形成する場合と硬い樹脂上に形成する場合とでは、膜の硬度が異なり、硬い樹脂上に形成する場合の方が硬い膜となる。そこで、最表面の表面保護層の硬度を高くするには、その直下の層の硬度をも高める必要があるが、積層された表面保護層の直下には比較的柔らかい高分子液晶組成物層からなる表示層が形成されているから、最表面の表面保護層の硬度を高めるためには、表示層から徐々に硬度の高い膜を積層させて行くことが有効である。また、徐々に硬度を高くして行くことは、膜厚方向に対して緩やかに応力の緩和を図ることができるという利点がある。このときの最表面の表面保護層の鉛筆硬度としては、3H以上であり、好ましくは5H以上である。、柔らかい高分子液晶組成物層の直上に形成される表面保護層の鉛筆硬度としては、HB以上であることが望ましい。また、高分子液晶組成物層直上の表面保護層がHBよりも柔らかいと高分子液晶組成物と硬度がほぼ同じになり、応力の緩和効果が低下する恐れがある。

【0012】樹脂被膜からなる表面保護層の強靱さについては、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)の値から定義することもできる。一般に、高分子化合物はT<sub>g</sub>が高いもの程、優\*

構造例1



構造例3



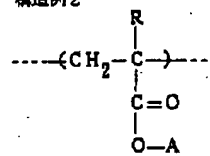
(式中、Rは水素原子またはメチル基、nは1~30の整数、Aは下記(a)~(k)から選択されるメソゲン基を示す。)

\*れた耐熱性を示すことが知られており、また、サーマルヘッド等の発熱体で熱を加えた場合、最表面の保護層の温度が最も高く、最表面から表示層へ向かうに連れて徐々に温度が低くなっている。そうすると、最表面に近い表面保護層ほど大きな耐熱性が必要になることから、本発明の表面保護層においては、複数に形成された表面保護層に使用される樹脂は、表示層側から最表面に向かって順にそのT<sub>g</sub>が高くなるようにすることが好ましい。特に最表面の保護層に使用される樹脂のT<sub>g</sub>は、150℃以上のものであり、好ましくは200℃以上である。

【0013】次に、本発明に使用される高分子液晶組成物組成物を構成する高分子液晶について説明する。高分子液晶としては、主鎖にメソゲン基(液晶性を示す分子)を有する主鎖型高分子液晶および側鎖にメソゲン基を結合した側鎖型高分子液晶等が知られているが、本発明においては、特に側鎖型高分子液晶を使用することが好ましい。本発明に使用する側鎖型高分子液晶としては、下記する構造例1、構造例2または構造例3で表わされる繰り返し構造単位から構成されるものを使用することが好ましい。

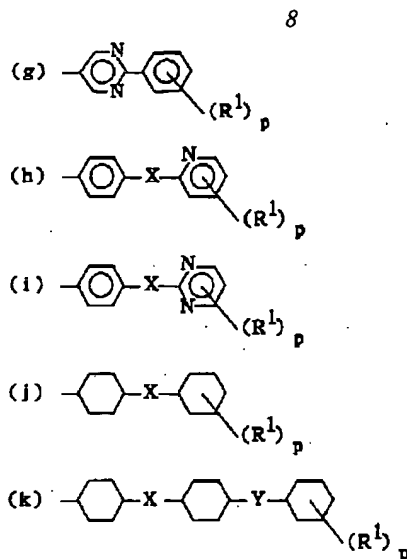
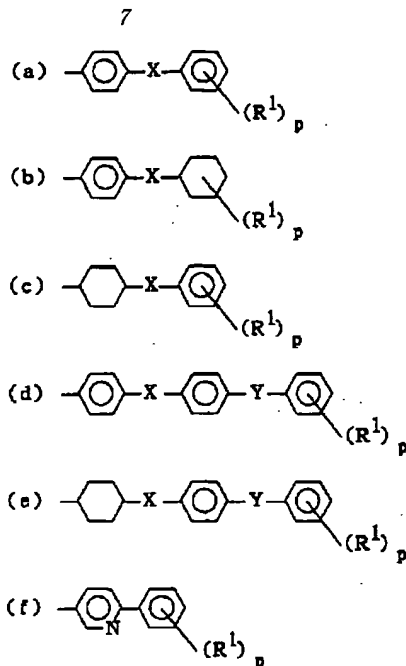
【化1】

構造例2



【0014】

【化2】



(式中、XおよびYは、それぞれ単結合、 $-N=N-$ 、 $-N(\rightarrow O)=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-C(C=O)-$ 、エチニレン基から選択される基を表わし、 $R^1$  はアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、アルキル基から選択される基を表わし、 $p$  は1~5の中から選択される整数を示し、 $p$  が2以上の場合、それぞれ $R^1$  は異なるものであってもよい。)

【0015】また、本発明においては、メソゲンモノマーと非メソゲンモノマーとの共重合により得られる、側鎖に非メソゲン成分を共重合した相分離型高分子液晶を使用することが好ましい。この高分子液晶としては、特開平4-218024号公報および特開平6-18866号公報に開示されている。これらの高分子液晶を用いると、記録像のコントラストが大幅に向上し、かつ感熱特性を最適化することが可能である。さらに、本発明では、架橋された高分子液晶を使用することが好ましく、マルチドメイン構造を持つ架橋された高分子液晶が特に好ましい。高分子液晶を光学異方性をもつ特定の大きさのドメインの集合体からなるマルチドメイン構造に架橋させることにより、高速かつ安定な記録および消去を実現させるものを得ることができる。マルチドメイン構造とは、光学異方性（複屈折率）を持つ複数の微小なドメインの集合体からなる構造を呼び、光を強く散乱する構造である。特にマルチドメイン構造は、ドメインの大きさがドメインの分布数の極大において、その直径が0.2~1.5  $\mu m$  の範囲にある場合、最も強く光を散乱することから好ましい。

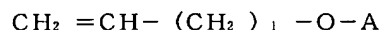
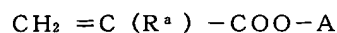
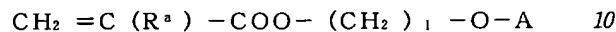
【0016】高分子液晶の架橋は、高分子液晶組成物を記録層として形成した後、熱、光、電子線等の外部刺激によって架橋する方法によって行うことができる。本発

明において、架橋に使用される高分子液晶としては、主鎖または側鎖の1成分として反応性基を含有する化合物が挙げられる。これらの化合物においては、反応性基を利用して、所望により、触媒および多官能反応性化合物を添加して架橋を行うことができる。反応性基の具体例としては、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、エポキシ基等の複素環基やイソシアネート基等の付加や重合可能な基、水酸基、アミノ基、酸アミド基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、金属アルコラート基、マグネシウムハライド基（グリニヤール試薬）等が好ましい。触媒としては、各種紫外線重合開始剤、熱重合開始剤等が、多官能反応性化合物としては、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物、多官能メラミン化合物、多官能アルデヒド化合物、多官能アミン化合物、多官能カルボキシ化合物等がそれぞれ好ましく使用される。

【0017】次に、高分子液晶の作製方法について記述する。上記した側鎖型高分子液晶は、通常、重合可能なメソゲンモノマーを重合させるか、または水素化ポリシリコン等の反応性ポリマーに付加反応可能なメソゲン化合物を付加させて製造することができる。このような技術は、Makromol. Chem., 179, p273 (1978)、Eur. Polym. J., 18, p651 (1982) およびMol. Cryst. Liq. Cryst., 169, p167 (1989) 等に開示されている。本発明に使用される高分子液晶は、上記方法と同様にして製造することができる。上記した重合可能なメソゲンモノマーおよび付加反応可能なメソゲン化合物としては、ビフェニル系、フェニルベンゾエート系、シクロヘキシルベンゼン系、アゾキシベンゼン系、アゾベンゼン系、アゾメチン系、フェニルピリミジ

ン系、ジフェニルアセチレン系、ビフェニルベンゾエート系、シクロヘキシルビフェニル系、ターフェニル系等の剛直な分子（メソゲン）に、好ましくは所定の長さのアルキル Spacer を介して、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル基やビニル基が結合した種々化合物等が代表的なものとして挙げることができる。

【0018】これらの化合物の代表的な構造例を下記に示す。これらは代表的な構造例であって本発明はこれに限定されるものではない。



（式中、 $\text{R}^*$  は水素またはメチル基、1 は 1～30 の中から選ばれる整数を表わし、A は前記構造例 1 におけるメソゲン基 A と同様である。）

【0019】また、本発明の高分子液晶の作製において、上記メソゲンモノマーとともに共重合または共付加させる非メソゲンモノマーおよび非メソゲン化合物としては、記録像のコントラストの向上および熱特性の最適化に有益な化合物であることが好ましく、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルおよびその誘導体、スチレンおよびその誘導体、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピロリドン、1-ヘキセン、1-オクテン等、および後架橋するための反応性基を持つ化合物である（メタ）アクリル酸、 $\omega$ -カルボキシ-ポリカプロラクトン-モノ（メタ）アクリレート、スルホン酸ビニル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロキシエチルアジド、2-（メタ）アクリロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロキシエチルサクシネート、フタル酸モノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロキシエチル（2-ヒドロキシエチル）フタレート、4-（メタ）アクリロキシアルキルオキシ-ベンゾイックアジド、グリセリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基置換スチレン、（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-プロペン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。上記した化合物をメソゲンモノマーと共重合または高分子液晶に共付加させるには、単量体単位として 0.1～70 モル% の範囲で使用することが好ましい。

【0020】本発明の高分子液晶組成物は、上記したモノマーおよび反応性化合物を用いて、ラジカル重合、イオン重合等による単独重合反応、共重合反応によって、あるいは反応性ポリマーへの付加反応によって製造することができる。使用する高分子液晶組成物の重量平均分子量は、1,000～100万の範囲にあることが好ま

しいが、特に 1 万～50 万の範囲が好ましい。また、その共重合の反応機構としては、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合および交互共重合等の種々の形態を探ることができる。本発明の表示層には、高分子液晶に各種の特性を向上させることを目的として、種々の成分を加えることができる。例えば、耐候性の向上を目的として、ヒンダードアミンやヒンダードフェノール等の各種酸化防止剤を添加してもよく、また、記録のコントラストを向上させる目的で、アントラキノ系、スチリル系、アゾメチン系およびアゾ系等の各種二色性色素を添加してもよい。また、光散乱性の向上を目的として、各種蛍光色素を添加してもよい。さらにまた、レーザー光を用いて記録させる場合には、各種レーザー光吸収色素（780～830 nm の一般的な半導体レーザーを用いる場合は、フタロシアニン、スクアリリウムやアズレニウム等の近赤外吸収色素が使用可能）を添加することが好ましい。高分子液晶を含む組成物には、上記した各種成分を、いずれも組成物中に 0.01～5 重量% の範囲で添加することが好ましい。さらに、低分子液晶化合物を 1～20 重量% の範囲内で添加することができる。

【0021】本発明の支持基材としては、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル（PET など）及びポリイミド等の各種高分子フィルム、紙、金属、セラミック及びガラス等が使用できる。また、基材として PET フィルム等に色素を分散した着色フィルムや PET フィルム等に着色層を設けたり、反射率の高い金属を基材表面に蒸着した蒸着フィルム等を用いて、光吸収層、着色層及び光反射層を設けることもできるし、また電極付基材を用いることも好ましい。光吸収層及び光反射層の厚みは、0.001～100  $\mu\text{m}$  の範囲から選択される。また、高分子液晶組成物からなる表示層は、基材表面に溶剤を用いる塗布法及び熱溶融塗布法等の一般的な方法によって形成することができる。この液晶組成物層の厚みは、目的とするコントラストによって種々変化するために特に限定されないが、好ましくは 1～100  $\mu\text{m}$  の範囲から選択され、特に好ましくは 5～50  $\mu\text{m}$  の範囲である。

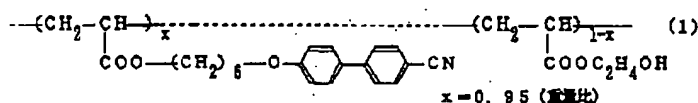
【0022】図 1～3 において、1 は支持基材、2 は高分子液晶組成物からなる表示層、3 は表面保護層及び 4 は光反射層である。図 1 は、本発明の光学素子の構成例であって、その表面保護層が複数の層からなっていることを示す模式的断面図である。また、3 の表面保護層は、第 1 表面保護層、第 2 表面保護層、・・・、第 n 表面保護層のように複数の層を積層したものであることを示すものであって、表示層側の第 1 表面保護層から表面の第 n 表面保護層に向って硬度が順に高くなっている。図 2 は、本発明の光学素子の他の構成例の断面図であって、その表面保護層が 2 つの層からなり、第 1 表面保護層よりも第 2 表面保護層が硬度が高いものである。図 3

は、従来技術における単一層の表面保護層を有する光学素子の断面図である。

### 【0023】

【実施例】以下、実施例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(高分子液晶の合成) メソゲンモノマーとして、4-アクリロキシヘキシルオキシ-4'-シアノービフェニルを1.9gおよび反応性モノマーとして、2-ヒドロキ\*



上記高分子液晶1.0gに、架橋剤として多官能イソシアネート化合物であるコロネートHX（日本ポリウレタン社製）0.05g、溶媒としてメチルエチルケトン（MEK）3.0gを加えた溶液を、PET基板上にブレードコーターを用いて塗布し、乾燥させて、膜厚約6μmの高分子液晶層を形成させた。得られた高分子液晶層は白濁しており光散乱性の制御膜となっていた。架橋前の高分子液晶組成物のTi（液晶相-等方相転移点）は約90℃であった。次に、高分子液晶が液晶相を示す温度である85℃のオープン中で1分間マルチドメイン制御の熱処理を行った後、60℃のオープン中で24時間反応させることにより架橋した高分子液晶組成物を得た。

### 【0024】実施例1

上記の高分子液晶組成物からなる表示層の上に、ビスフェノールA型エポキシアクリルモノマーを主成分とする紫外線硬化組成物（商品名：R190、日本化薬社製）に光重合開始剤（irugacure 184、チバガイキ社製）を3重量%加えた混合溶液を塗布し、メタルハライドランプ（50mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を10秒間照射して、膜厚1μmの第1表面保護層を形成させた。次にその上に、ノボラック型エポキシアクリレートモノマーを主成分とする紫外線硬化組成物（商品名：R205、日本化薬社製）に光重合開始剤（irugacure 184、チバガイキ社製）を3重量%加えた混合溶液を塗布し、メタルハライドランプ（50mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を20秒間照射して、膜厚2μmの第2表面保護層を形成させた。更にその上に、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートに光重合開始剤（irugacure 184、チバガイキ社製）を3重量%加えた混合溶液を塗布し、メタルハライドランプ（50mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を10秒間照射して、膜厚1μmの第3表面保護層を形成させて、これを光学素子とした。

### 【0025】実施例2

上記の高分子液晶組成物からなる表示層の上に、ポリビニルブチラールを塗布して膜厚0.5μmの第1表面保護層を形成させた。次にその上に、シリコンアクリレ

\*シエチルアクリレート0.1gを、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、溶媒としてテトラヒドロフランを用いて重合を行った。得られた重合体溶液をエチルアルコールを沈殿溶媒として3回繰り返して沈殿させて精製し、下記構造式（1）で示される高分子液晶1.9gを得た。

### 【化3】

ートを主成分とする熱硬化樹脂（商品名：X-12-2150、信越シリコン社製）を塗布し、130℃で15分間の熱処理を行って膜厚1μmの第2表面保護層を形成させて、これを光学素子とした。

### 【0026】実施例3

実施例1において、第1表面保護層を膜厚0.5μmのポリアミド樹脂（商品名：CM8000、東レ社製）とし、次にその上に、実施例1の第2表面保護層を第2表面保護層として形成させ、更にその上に、実施例2の第2表面保護層を第3表面保護層として形成させて、これを光学素子とした。

### 【0027】比較例1

表面保護層として、膜厚1μmの熱硬化樹脂（商品名：X-12-2150、信越シリコン社製）層の一層のみにした以外は実施例1と同様に形成し、これを光学素子とした。

### 比較例2

上記の高分子液晶組成物からなる表示層の上に、紫外線硬化組成物（商品名：R131、日本化薬社製）に光重合開始剤（irugacure 184、チバガイキ社製）を3重量%加えた混合溶液を塗布し、メタルハライドランプ（50mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を20秒間照射して膜厚2μmの第1表面保護層とした。その上に、紫外線硬化組成物（商品名：R190、日本化薬社製）に光重合開始剤（irugacure 184、チバガイキ社製）を3重量%加えた混合溶液を塗布し、メタルハライドランプ（50mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を10秒間照射して、膜厚1μmの第2表面保護層を形成させて、光学素子とした。

【0028】（測定及び評価）上記各実施例及び比較例で得た光学素子について、JISK5400に則って鉛筆硬度を測定した。表面保護層に使用した樹脂について、それぞれの鉛筆硬度及びガラス転移温度の測定結果を表1に示す。なお、試験は全てガラス基板上に形成させることにより行なった。

### 【0029】

### 【表1】



表面保護層		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
鉛筆 硬度	1番目	HB	H	B	5H	4H
	2番目	3H	5H	3H	—	HB
	3番目	7H	—	5H	—	—
ガラス 転移点 (T <sub>g</sub> )	1番目	117℃	110℃	36℃	>250℃	168℃
	2番目	131℃	>250℃	131℃	—	117℃
	3番目	>250℃	—	>250℃	—	—

【0030】次に、光学素子に情報を記録するには、サーマルプリンター（8 dots/mm、0.3mJ/dot）を用いて、高分子液晶組成物からなる表示層の光散乱性を小さくした状態（透明状態）とした。また、この光学素子の情報を消去するには、130℃に加熱したヒートローラーを用いて表示層の光散乱性が大きい状態\*

10\*（光散乱状態）に戻した。この記録／消去の操作を200回繰り返すことにより、表面保護層に入った傷の数及び初期傷（最初の傷）までの繰り返し回数を調査した。その調査結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

表面保護層	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
200回繰り返し後の傷の数(個)	0	1	6	108	116
初期傷までの繰り返し回数(回)	—	188	32	1	1

【0032】表2によると、実施例2と比較例1の結果から、表面保護層が複数の層を積層することにより繰り返し耐久性が向上することが確認できる。また、実施例2と比較例2の結果から、表面保護層の鉛筆硬度が、表示層表面から光学素子の表面の方向に順に高くなるように、複数の層を積層して形成すると繰り返し耐久性が向上することが明らかである。同じく、表面保護層に使用した樹脂のガラス転移温度が、表示層の方向から光学素子の表面に向かって順に高くなるように、複数の層を積層して形成すると繰り返し耐久性が向上することが明らかである。更に、実施例1と実施例3の結果より、高分子液晶に接している表面保護層の鉛筆硬度がHB以上であることが好ましいことが確認できる。更にまた、実施例1と実施例2の比較により、全ての表面保護層が硬化型樹脂で形成されている方が、より繰り返し耐久性が高いことが分かった。

【0033】

【発明の効果】本発明は、表面保護層として、複数の異なる物性を有する層を特定の順序で積層して形成させるために、高分子液晶組成物を表示層とする光学素子の表面保護層に求められる耐磨耗性、繰り返し耐久性、耐熱性、耐圧性、密着性、表面摩擦性及び表面潤滑性等の諸

特性を、複数の表面保護層にそれぞれ機能分離して同時に有することが可能となる。特に、複数の表面保護層の硬度が、表示層の方向から表面に向かって順に高くなるような積層順序にすることにより、耐熱性、耐圧性、耐久性の高い膜を形成することができる。また、表面保護層を積層することは、サーマルヘッドや熱ローラー等の応力を緩和するバッファー層を形成することが可能となり、高分子液晶組成物の損傷を和らげることができ、また、複数の表面保護層の中の1層を溶剤のブロッキング層とすることができるため、溶剤の浸透を防止できることにより使用できる樹脂の選択幅が拡大し、高性能な表面保護層を形成させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光学素子を示す構成例の模式的断面図である。

【図2】 本発明の光学素子を示す他の構成例の断面図である。

【図3】 従来の技術における光学素子を示す構成例の断面図である。

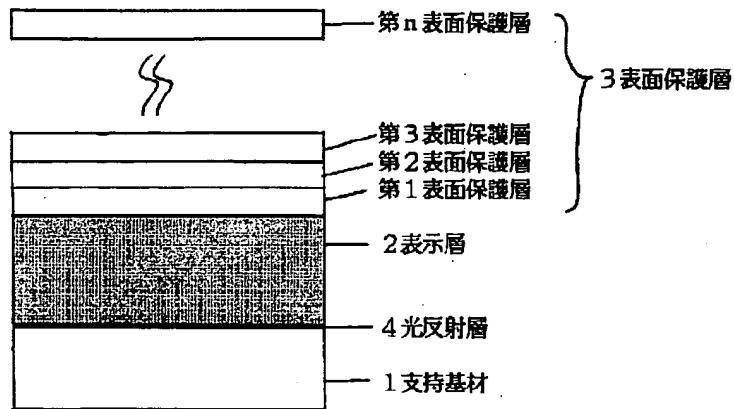
【符号の説明】

1…支持基材、2…表示層（高分子液晶組成物層）、3…表面保護層、4…光反射層。

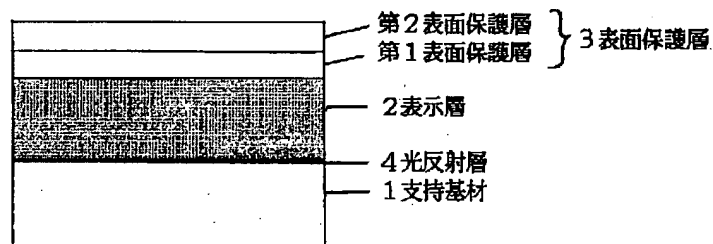
(9)

特開平8-160379

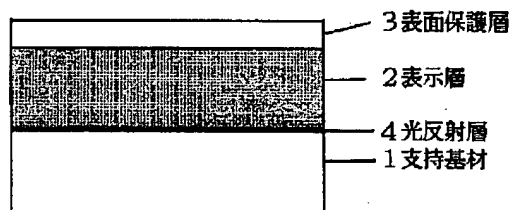
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G11B 7/24

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

537 J 7215-5D

(72) 発明者 植松 高志

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内